

НОВЫЕ ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Чернов А.А., Накоряков В.Е., Мезенцев И.В., Мелешкин А.В., Пильник А.А.

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаверентьева, 1*

Одной из основных проблем нефтегазовой отрасли на протяжении всей ее истории является образование и отложение твердой фазы, как в пласте, так и в системах подземного и наземного оборудования нефтяных и газовых месторождений. Среди данных отложений особый интерес представляют газовые гидраты - твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термодинамических условиях и имеющие в своей основе газ (чаще метан или углекислый газ) в особом, связанном на молекулярном уровне с водой состоянии [1,2].

В настоящее время исследования газогидратов ведутся как в России и СНГ, так и во многих странах дальнего зарубежья (США, Канада, Япония, Индия и др.). Основная часть публикаций в России связана с исследованиями, проводимыми во ВНИИ природных газов (ВНИИГАЗ) и в ряде организаций РАН. Все исследования, проводимые по газогидратной тематике, можно условно разделить на фундаментальные и прикладные. В фундаментальных работах рассматриваются как общие положения, так и отдельные наиболее важные направления, к которым, в первую очередь, относятся исследование структуры газовых гидратов, их физико-химические, теплофизические, механические и др. свойства. Отдельный класс работ посвящен математическому моделированию процессов образования газогидратов и их разложения.

Как правило, процессы техногенного гидратообразования носят негативный характер, связанный, например, с затратами на устранение отложений газогидратов в системах добычи и транспортировки углеводородного сырья (на предупреждение и ликвидацию гидратных пробок уходит до 20% стоимости добычи газа). Особенно это актуально для месторождений, расположенных в сложных природных условиях (глубоководные шельфы, полярные регионы), где проблема техногенных газогидратов обостряется. Поэтому, в зависимости от условий добычи и транспортировки газа, используют различные способы борьбы с данным явлением: технологические (безгидратные) режимы эксплуатации установок; традиционные термодинамические ингибиторы, которые частично связывают воду и увеличивают давление гидратообразования при данной температуре или снижают температуру гидратообразования при данном давлении; более эффективные кинетические ингибиторы, которые замедляют скорость образования гидратов, а также ускоряют их разложение; различные ПАВ, препятствующие агломерации гидратов при их скоплении.

Однако, процесс гидратообразования имеет и положительные стороны, связанные с перспективой использования газогидратов (и самого процесса гидратообразования) на практике. В связи с этим, интерес к проблеме газовых гидратов в последние годы во всем мире значительно усилился. Так, например, одним из перспективных способов перевозки газа, при отсутствии трубопровода, является перевод газа в газогидратное состояние и его транспортировка в твердом виде при повышенном статическом давлении и пониженной температуре в равновесных условиях (хотя, в последнее время все большее внимание уделяется транспорту гидратов в неравновесных условиях, при атмосферном давлении). Эффективность данной технологии обусловлена тем, что массовое содержание газа в газогидратном состоянии в единице объема при одинаковых условиях во много раз выше, чем в свободном состоянии. Как показывают оценки, технология транспорта природного газа в гидратном состоянии является наиболее экономически выгодной для небольших нефтегазовых месторождений, причем дополнительный экономический эффект может быть достигнут при одновременной реализации потребителям и газа, и чистой воды, остающейся после разложения гидрата (при образовании газогидратов вода очищается от примесей). Еще одним аспектом применения газогидратных технологий является возможность организации хранилищ газа в газогидратном состоянии в равновесных условиях (под давлением) вблизи крупных потребителей газа. Процессы техногенного гидратообразования могут быть использованы и в других областях промышленности, отличных от нефтегазовой, в том числе для решения следующих задач: опреснения морской воды; разделения водных растворов; разделения газов; ликвидации туманов; аккумулялирования тепла и создания эффективных холодильных циклов и др.

Очевидно, одним из главных факторов, обеспечивающих экономическую целесообразность данных технологий, является скорость получения газогидратов. Поэтому, в настоящее время наблюдается большой интерес к задачам, направленным на развитие быстрых и эффективных способов их получения. Существуют различные методы интенсификации процесса гидратообразования: мелкодисперсное распыление водяной струи в атмосфере газа, интенсивное перемешивание воды, насыщенной газом, вибрационное и ультразвуковое воздействие на жидкость и т. д. Однако, основным недостатком этих методов является малая скорость гидратообразования и, как следствие, низкая производительность установок, построенных на их основе.

Сравнительно недавно авторами [3] был предложен новый ударно-волновой способ получения газовых гидратов, основанный на интенсивном воздействии на газожидкостные среды ударных волн, что приводит к достаточно быстрому процессу гидратообразования. Было показано, что основным механизмом, обеспечивающим увеличение скорости гидратообразования является интенсификация процессов тепло- и массообмена, обусловленная существенным увеличением межфазной границы и интенсивным перемешиванием среды.

В настоящей работе выполнен ряд исследований, основанных на данном методе, основной целью которых было получение газогидрата наиболее быстрым способом и в больших объемах. Экспериментально и теоретически исследованы процессы растворения и гидратообразования за фронтом ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками газа-гидратообразователя при различных начальных статических давлениях и температурах. Предложена модель процесса. Получены численные решения задачи для среды с пузырьками из фреона-12, углекислого газа и смеси углекислого газа и азота при различных начальных условиях и режимных параметрах процесса. Показано хорошее соответствие результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными. Выполнено обобщение опытных данных по профилям газосодержания за ударной волной, временам растворения и гидратообразования на основе расчетов по предложенной модели. Показано, что интенсификация процесса гидратообразования обусловлена дроблением газовых пузырьков во фронте волны, приводящим к резкому увеличению межфазной поверхности, а также возникновением движения раздробившихся пузырьков относительно жидкости. Гидратообразование происходит вследствие сорбционного роста гидратной пленки на поверхности образующихся газовых включений, при этом скорость данного процесса определяется кинетическими параметрами, а также тепло- и массоотдачей на межфазной поверхности и имеет очень большие значения. При этом характерное время полного гидратообразования за ударной волной на несколько порядков меньше времен гидратообразования в известных методах получения газогидратов и составляет несколько миллисекунд. Показано, что с увеличением амплитуды ударной волны, а также с уменьшением температуры среды скорости растворения и гидратообразования увеличиваются. Доля газа, переходящего в гидратное состояние, тем больше, чем больше начальное статическое давление в среде и чем больше амплитуда ударной волны. В ходе экспериментальных исследований по получению различных типов газовых гидратов с помощью метода взрывного вскипания были получены газогидраты озонобезопасного фреона R134a, газогидрат углекислого газа и газогидрат пропана. Проведенные исследования по динамике дегазации образцов при их разложении. Полученные дифрактограммы подтвердили наличие в твердой фазе значительного содержания газогидрата.

Результаты работы могут быть использованы при моделировании ударно-волновых процессов в двухфазных средах при образовании газогидратов и создании установок по их получению.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-19-10025; теоретическая часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-08-04474.

Список литературы:

1. Hydrates of Hydrocarbons / Yu.F. Makogon, Tulsa, Oklahoma: Pennwell Pub.Comp., 1997.
2. Gas Hydrates in Nature / V.A. Istomin, V.S. Yakushev, Nedra: Moscow, 1992.
3. V.E. Dontsov, V.E. Nakoryakov, L.S. Chernoy The method of gas hydrate production, Patent RF 2270053, С 2, № 2003133051/15, Appl. 11.11.2003, Publ. 20. 02. 2006, Bull. № 5.